

09/646876

PCT/JP00/00641

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

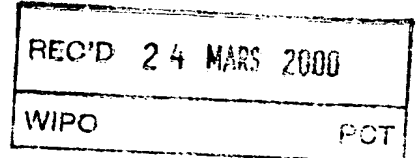
#3
07.02.00 Priority Paps
D. Logan
41601

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 2月 5日



出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第029362号

出 願 人
Applicant(s):

三菱重工業株式会社

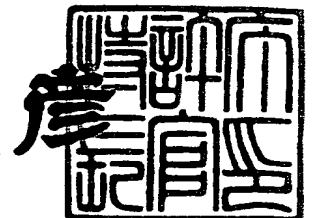
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014018

【書類名】 特許願

【整理番号】 199900049

【提出日】 平成11年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明の名称】 印刷用版材及びその再生方法

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 須田 康晴

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【選任した代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9724027

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷用版材及びその再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することを特徴とする印刷用版材。

【請求項2】 前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換されることを特徴とする請求項1に記載の印刷用版材。

【請求項3】 版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示す前記コート層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、当該光の照射された領域を水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換し、当該親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする請求項1に記載の印刷用版材。

【請求項4】 その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、エネルギー束を照射することにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用版材。

【請求項5】 その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、化成処理を施すことにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用版材。

【請求項6】 その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、前記エネルギーの照射及び前記化成処理を複合して施すことにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の印刷用版材。

【請求項 7】 その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を研磨クリーニングし、前記酸化チタン光触媒を含むコート層を再生することにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の印刷用版材。

【請求項 8】 基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とする印刷用版材。

【請求項 9】 前記塗布層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すとともに、前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換することを特徴とする請求項 8 に記載の印刷用版材。

【請求項 10】 版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示す前記塗布層表面に前記光を照射することにより、当該光の照射された領域において前記コート層表面を現出させるとともに該コート層表面を水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換し、当該親水性となる表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする請求項 8 記載の印刷用版材。

【請求項 11】 前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上が酸化物として含まれることを特徴とする請求項 1～10 記載の印刷用版材。

【請求項 12】 前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上がチタンとの複合酸化物として含まれることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の印刷用版材。

【請求項 13】 基材の表面に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することを特徴とする印刷用版材にあって、

印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

【請求項 14】 前記コート層表面を疎水性表面に再変換する請求項 4 から 7 のいずれかに記載の印刷用版材において、その再変換に係る工程を印刷機上で行うことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

【請求項 15】 基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とする印刷用版材にあって、

印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が 50° 以上となる疎水性表面を現出させる工程と、さらにその後当該塗布層表面に前記光を照射する工程とを少なくとも含むことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の印刷用版材の再生方法を、印刷機上で行うことを特徴とする印刷用版材の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷用版材及びその再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

印刷技術一般としては、昨今、印刷工程のデジタル化が進行しつつある。これは、スキャナ等で読み込んだ画像データを、パソコン等を介することによってデジタルデータ化し、印刷に用いる版材の作製に関して、このデジタルデータをそのまま利用しようとする試みである。このことによって、印刷工程全体の省力化が図れると共に、高精細な印刷を行うことも可能となる。

【0003】

ところで、従来の版としては、いわゆるP S版が一般的に知られている。これは、陽極酸化アルミニウムを親水性の非画線部とし、その表面上に感光性樹脂を硬化させて形成した疎水性の画線部を有するものとなっている。印刷は、上記疎水性の画線部に付着したインキが紙面上に転移することによって行われる。もっとも、このP S版は、上記した印刷工程デジタル化に対応できるものとはなっていない。

【0004】

一方で上記P S版の他、印刷工程のデジタル化に対応して、版の作製を容易にする方法も提案されている。例えば、PETフィルム上に、カーボンブラック等のレーザ吸収層、さらにその上にシリコン樹脂層を塗布したものに、レーザ光線で画線を書き込むことによりレーザ吸収層を発熱させ、その熱によりシリコン樹脂層を焼きとばして版を作製する方法が知られている。また、アルミニウム版の上に親油性のレーザ吸収層を塗布し、さらにその上に塗布した親水層を前記と同様にレーザ光線で焼き飛ばして版とする方法等も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記従来技術においては以下のような問題があった。まず、上記P S版においては、その作製に多くの時間とコストを必要とするため、特に少数部数の印刷においては印刷コストアップの要因となっていた。また、一つの絵柄の印刷が終わり次の印刷を行う際には、版の交換作業が必要となり、従前までに使用されていた版は廃棄処分となっていた。さらに、P S版は、上述したように、印刷工程のデジタル化に対応できるものとなっていない。すなわち、P S版では、デジタルデータから版を直接作製することができず、省力化や高精細印刷を実現するための印刷工程デジタル化を実現することが不可能であった。

【0006】

また、上記デジタル化に対応した版の作製、すなわちPETフィルムを用いるものやアルミニウム版を用いるものは、確かにデジタルデータから直接版を作製することは可能であるが、一つの絵柄に関して印刷が終わると新しい版に交換し

なければ印刷ができない。つまり、一度使った版が廃棄処分となる事情に関しては上記 P S 版と変わりはない。すなわち、その相応分印刷に係るコストが上昇することとなっていた。また、近年とみに提唱されるようになった地球環境保護という立場からも、一度使用した版を廃棄処分とするのは、好ましい状況といえるものではない。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、印刷工程のデジタル化に対応しつつ再利用が可能であるような印刷用版材及びその再生方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するために以下の手段をとった。

すなわち、請求項 1 記載の印刷用版材は、基材の表面に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することを特徴とするものである。

【0009】

この印刷用版材は、疎水性を示しているコート層表面に光を照射することにより、その照射部分を親水性に変換することが可能である。これは、酸化チタン光触媒の作用によるものであるが、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかな版作成が可能である。そして、当該親水性に変換された部分をインキの付着しない非画線部、残る疎水性部分をインキの付着する画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となる。また、基材と前記コート層との間に中間層を介した場合には、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

【0010】

請求項 2 記載の印刷用版材は、前記コート層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示し、かつ、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射

することにより、水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換されることを特徴とする。

【0011】

これによれば、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態である。また、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。なお、この光の照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっている。

【0012】

また、請求項3記載の印刷用版材は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示す前記コート層表面に、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、当該光の照射された領域を水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換し、当該親水性表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とするものである。

【0013】

これは、上述した請求項2に記載した発明と同様な作用を有する印刷用版材であるということがいえる。したがって、この印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。

【0014】

また、請求項4記載の印刷用版材は、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、エネルギー束を照射することにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とするものである。

【0015】

これによれば、親水性を示す部分を含む前記コート層表面は、エネルギー束が照射されることにより疎水性に変換されることになるから、この印刷用版材は初期

状態になったとみなすことが可能である。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味している。

【0016】

また、請求項5記載の印刷用版材は、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、化成処理を施すことにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とするものである。

【0017】

この印刷用版材は、前記エネルギー束の代用として化成処理を施すことで、請求項4記載の印刷用版材と同様な作用を得ることが可能なものである。

【0018】

また、請求項6記載の印刷用版材は、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面に、前記エネルギー束の照射及び前記化成処理を複合して施すことにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とする。

【0019】

この印刷用版材は、前記エネルギー束及び前記化成処理を複合して施すことにより、請求項4記載の印刷用版材と同様な作用を得ることが可能なものである。なおこの場合、親水性表面を疎水性表面に変換するには、複数の手段が利用されることを示しているから、一般にその変換は速やかに完了可能なものと考えられる。

【0020】

また、請求項7記載の印刷用版材は、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を研磨クリーニングし、前記酸化チタン光触媒を含むコート層を再生することにより、当該表面を、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性表面となるよう再変換することを特徴とするものである。

【0021】

これは、例えば、親水性を示す表面上に、新たなコート層を再び形成することにより達成される。このことにより、版材全面が疎水性を示す、すなわち、全面

が非画線部となる初期状態が現出されることになる。したがって、これによっても請求項4に基づき導かれるのと同様な作用を発揮することが可能である。つまり、この印刷用版材は再利用が可能である。

【0022】

また、請求項8記載の印刷用版材は、基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とする。

【0023】

この印刷用版材の表面は、化合物及び酸化チタン光触媒の作用により、疎水性を示す部分と、親水性を示す部分とのそれぞれに領域を分けることが可能である。そしてコート層中に、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかに版作成が可能である。なお、親水性部分はコート層表面に光（一般には、紫外線）を照射することにより現出される。そして、当該親水性に変換された部分をインキの付着しない非画線部、残る疎水性部分をインキの付着する画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となる。また、基材と前記コート層との間に中間層を介した場合には、当該コート層の付着強度を十分に保つことが可能となる。

【0024】

請求項9に記載の印刷用版材は、請求項8に記載の印刷用版材において、前記塗布層表面は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すとともに、前記塗布層表面に前記光を照射することにより、前記コート層表面を現出させると共に該コート層表面を水の接触角が 10° 以下となる親水性表面に変換することを特徴とする。

【0025】

この印刷用版材は、版作製時の初期状態においては、版全面が画線部となり得る状態であるといえる。また、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより

高いエネルギーをもつ波長の光を照射したコート層表面が、親水性表面に変換されることから、その部分を非画線部として利用することが可能となる。ところで、この親水化処理においては、以下に示すような作用がえられることを示唆している。すなわち、前記酸化チタン光触媒による、その本来的な「触媒」作用により前記化合物の分解が促進されるという作用、及び酸化チタン光触媒表面自身が水の接触角が 10° 以下となる親水性表面となる作用である。したがって、この場合においては、前記親水化処理を速やかに完了し得ることが推測されることになる。また、この紫外線照射は、例えば、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能であり、この場合、本発明による印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応したものとなっているといえる。

【0026】

請求項10に記載の印刷用版材は、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示す前記塗布層表面に前記光を照射することにより、当該光の照射された領域において前記コート層表面を現出させるとともに該コート層表面を水の接触角が 10° 以下の親水性表面に変換し、当該親水性となる表面を非画線部、残る疎水性表面を画線部として利用することを特徴とする。

【0027】

これは、上述した請求項9に記載した発明と同様な作用を有する印刷用版材であるといえる。したがって、この印刷用版材は、印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものといえる。

【0028】

請求項11に記載の印刷用版材は、請求項1～10のいずれかに記載の印刷用版材において、前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上が酸化物として含まれることを特徴とし、さらに請求項12に記載の印刷用版材は前記 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上がチタンとの複合酸化物として含まれることを特徴とするものである。いずれの場合もコート層表面に光が照射された場合に、その照射部分の親水化現象が促進され、より速やかな版作成が可能である。すなわち、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、

Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上がイオン状態、酸化物状態またはチタンとの複合酸化物状態の何れの状態であってあっても、光照射による酸化チタン光触媒の親水化現象を促進し、版面上の光照射領域を速やかに親水性の非面線部に変換する効果を基本的に有している。なお、イオン状態の一形態として、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上は塩類としてコート層中に含まれていても差し支えないことは言うまでもない。

【0029】

また、請求項 13 記載の印刷用版材の再生方法は、基材の表面に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することを特徴とする印刷用版材にあって、印刷終了後、酸化チタン光触媒を含むコート層表面をクリーニングする工程と、その後酸化チタン光触媒を含むコート層を再生する工程とを少なくとも含むことを特徴とするものである。

【0030】

これについては、請求項 7 から導かれる作用と同様な作用が得られることが明らかである。

【0031】

また、請求項 14 記載の印刷用版材の再生方法は、前記コート層表面を疎水性表面に再変換する請求項 4 から 7 のいずれかに記載の印刷用版材において、その再変換に係る工程を印刷機上で行うことを特徴とするものである。

【0032】

したがって、実際に印刷を行う際においては、前記再変換に係る作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことなく、連続的な印刷作業を実施することが可能となる。

【0033】

また、請求項 15 に記載の印刷用版材の再生方法は、基材の表面に直接又は中間層を介して形成される酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層と、該コート層上に前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光

を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層とを備えていることを特徴とする印刷用版材にあって、印刷終了後、その面内において少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面を含む最外表面をクリーニングする工程と、その後前記塗布層を再形成し水の接触角が 50° 以上となる疎水性表面を現出させる工程と、さらにその後当該塗布層表面に前記光を照射する工程とを少なくとも含むことを特徴とする。

【 0 0 3 4 】

これによれば、化合物を塗布することにより、コート層表面は疎水性に変換されることになるから、このとき、この印刷用版材は初期状態になったとみなすことができる。また、このことはつまり、印刷用版材の再利用が可能となっていることを意味する。さらに、上記事実、すなわち疎水性への変換作業は実質的に化合物の塗布作業のみによるから、当該作業は速やかに完了することが可能である。

【 0 0 3 5 】

請求項 1 6 記載の印刷用版材の再生方法は、請求項 1 5 記載の印刷用版材の再生方法を印刷機上で行うことを特徴とする。

【 0 0 3 6 】

これによれば、実際に印刷を行う際において、前記疎水性への変換に係る作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことなく、連続的な印刷作業を実施することが可能である。

【 0 0 3 7 】

【発明の実施の形態】

(第 1 の実施形態)

以下では、本発明の実施の形態について、図を参照して説明する。図 1 は、本実施形態に係る印刷用版材の断面図を示している。図 1 において、基材 1 はアルミニウムで構成されている。なお、アルミニウムを印刷用版材として用いるのは極めて一般的な形態といえるが、ただし、本発明はこのことに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

基材 1 表面上には、中間層 2 が形成されている。中間層 2 としては、例えば、シリカ (SiO_2)、シリコン樹脂、シリコンゴム等のシリコン系化合物がその材質として利用される。そのうち特に、シリコン樹脂としては、シリコンアルキド、シリコンウレタン、シリコンエポキシ、シリコンアクリル、シリコンポリエステル等が使用される。この中間層 2 は、前記基材 1 と後述するコート層 3 との付着を確実なものとならしめるため、また密着性を確保するために形成されているものである。すなわち、基材 1 と中間層 2 とを、またコート層 3 と中間層 2 とを、それぞれ確実に密着させることによって、結果、基材 1 とコート層 3 との付着強度を確保することとなっている。

【0039】

中間層 2 上には、酸化チタン光触媒を含むコート層 3 が形成されている。このコート層 3 表面においては、版作製時の初期状態に疎水性を示し、紫外線を照射することによって親水性を示す部分を出現させることが可能となっている。この性質は、前記酸化チタン光触媒の備える性質に依るものである。なお、このことについては後に詳しく説明することとする。また、このコート層 3 には、酸化チタン光触媒との相互作用により、紫外線照射による前記コート層の親水化現象を促進する目的で、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上が、イオン、酸化物またはチタンとの複合酸化物として混入されている。

【0040】

さらに、このコート層 3 には、前記性質、すなわち疎水性から親水性への変換特性を改良するため、あるいは当該コート層 3 の強度や基材 1 との密着性を向上させることを目的として、次に示すような物質を添加したものとよい。この物質とは、例えば、シリカ、シリカゾル、オルガノシラン、シリコン樹脂等のシリカ系化合物、また、ジルコニウム、アルミニウム等からなる金属酸化物又は金属水酸化物、さらにはフッ素系樹脂を挙げることができる。なお、酸化チタン光触媒の強い酸化力を考慮すると、コート層 3 の組成は無機化合物の方が、コート層 3 の劣化を防ぐという観点から好ましいものといえる。

【0041】

また、酸化チタン光触媒そのものとしては、結晶構造がそれぞれ異なるアナタ

一ゼ型とルチル型とがあり、本実施形態においては両者とも利用可能である。また、版面に書き込む画像の解像度を高めて高精細印刷を可能とするため、及び薄い膜厚となるコート層 3 を形成することも視野内に収めることを可能とするため、酸化チタン光触媒の粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0042】

なお、使用する酸化チタン光触媒としては、市販されていて、かつ本実施形態において使用可能なものを具体的に列挙すれば、石原産業製の ST-01、ST-21、その加工品 ST-K01、ST-K03、水分散タイプ STS-01、STS-02、STS-21、また、堺化学工業製の SSP-25、SSP-20、SSP-M、CSB、CSB-M、塗料タイプの LACTI-01、テイカ製の ATM-100、ATM-600、ST-157 等を挙げることができる。ただし、本発明はこれらの酸化チタン光触媒以外であっても適用可能なことはもちろんである。

【0043】

また、コート層 3 の膜厚は、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。というのは、膜厚があまりに小さければ、前記した性質を十分に生かすことが困難となるし、また、膜厚があまりに大きければ、コート層 3 がヒビ割れしやすくなり、耐刷性低下の要因となるためである。なお、このヒビ割れは、膜厚が $50\mu\text{m}$ を越えるようなときに顕著に観察されるから、前記範囲を緩和するとしても当該 $50\mu\text{m}$ をその上限として認識する必要がある。また、実際上は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度の膜厚となるのが一般的な形態であるといえる。

【0044】

さらに、このコート層 3 の形成方法としては、

Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上の塩類を添加した酸化チタン光触媒ゾルを塗布する方法、

酸化チタン光触媒ゾルと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上の酸化物との混合物を塗布する方法、

酸化チタン光触媒ゾルと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上のアルコキシドとの混合物を塗布する方法、

有機チタネートと Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または

2種以上のアルコキシドとの混合物を塗布する方法、

Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上の酸化物と酸化チタン光触媒を所定の混合比で混合したペレットを用いた蒸着法、

蒸着法で成膜した酸化チタン光触媒層への Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上のイオン注入法、
などがある。

【0045】

このとき例えば、塗布法を採用するのであれば、それに用いられる塗布液には、溶剤、架橋剤、界面活性剤等を添加しても良い。また塗布液は、常温乾燥タイプでも加熱乾燥タイプでも良いが、後者の方がより好ましい。というのは、加熱によりコート層3の強度を高めた方が、版の耐刷性を向上させるのに有利となるからである。

【0046】

以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層3表面を、図1に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すように調整しておく。ちなみに、前記接触角が 80° 以上となるようにすればより好ましい状態であるといえる。この状態においては、図1からも察することが可能なように、水がコート層3表面に付着することが困難、すなわちいわゆる撥水性が極めて高い状態となっているから、逆に言えば印刷用インキがコート層3表面上に付着することが容易な状態が現出されているといえる。

【0047】

なお、上記でいう「版作製時の初期状態」とは、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。より具体的にいえば、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に書込みしようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層3表面に関する親水化処理を施した後であってもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、「版作製時の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義すると

きには、それを広義に解釈するものとする。

【0048】

次に、上記状態となるコート層3表面に対して、図2に示すような紫外線照射を実施する。この紫外線照射は、前記した画像に関するデジタルデータに準拠して、そのデータに対応するように行われる。なお、ここでいう紫外線とは、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光のことである。より具体的には、波長400nm以下の光を含む紫外線である。

【0049】

コート層3表面はこの紫外線照射によって、同じく図2に示すように、その表面が親水性を示すようになる。これは酸化チタン光触媒の作用によるものである。このことによって、コート層3表面における紫外線が照射された領域は、水の接触角が 10° 以下の状態となる。この状態は、先の疎水性表面の状態とちょうど逆の関係となるものである。すなわち、水は殆ど膜状にコート層3表面に広がることとなるが、印刷用インキはこの表面に付着することが不可能となる。

【0050】

また、この親水性部分を前記画像に基づいて現出させる方法は、単に紫外線照射領域を、その画像に関する前記デジタルデータに基づいて制御するようにすればよいので、簡単に実施することが可能である。つまり、疎水性部分を感光性樹脂を硬化させて形成する従来のPS版とは異なり、本実施形態における印刷用版材は印刷工程のデジタル化に、容易に対応可能なものであるといえる。

【0051】

ちなみに、酸化チタン光触媒が、紫外線照射によって親水化する機構に関しては、概ね次のように言われている。酸化チタン光触媒が疎水性のときは、図3(a)に示すように、表面において酸素 O^{2-} はチタン Ti^{4+} 間にブリッジ状に結合している。これに紫外線を照射すると、図3(b)に示すように、ブリッジ状酸素 O^{2-} がO原子となり表面から脱離するとともに、脱離した O^{2-} から飛び出した2つの電子によって隣接する2つの Ti^{4+} が還元されて Ti^{3+} になる。この酸素欠陥部分に大気中の水分子が吸着して解離し水酸基を生成する。この水酸基が、更に大気中の水分子を吸着し、コート層表面に水分子の膜を形成するため親水性

を発現することになる。この様に、紫外線照射下における酸化チタン光触媒の親水化現象は Ti^{4+} の還元過程がそのスタートとなっており、酸化チタン光触媒層に少量の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上が混入されることにより、 Ti^{4+} の還元過程が促進される。混入量は0.05～5重量%、好ましくは0.1～1重量%とする。少なすぎると Ti^{4+} の還元過程を促進する効果が不十分となり、また、多すぎると酸化チタン光触媒の本来の機能を損ねるからである。

【0052】

上記までの処理が終了したら、コート層3表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図4に示すような印刷用版材が作製されることになる。この図において、ハッチングされた部分が上記親水化処理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部4を示しており、残りの地の部分、すなわち親水性の部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部5を示している。このように絵柄が浮かび上がることにより、コート層3表面は、親版としての作用を有することになる。

【0053】

この後、通常の印刷工程を実行しこれを終了させる。以下では、二つの形態について説明することとする。

【0054】

まず、第一の形態としては、通常の印刷工程を通過した印刷用版材において、そのコート層3表面に、光、熱、音波、電子線等からなるエネルギー束の照射と、薬剤溶液、ガス、触媒等の化学物質による表面処理、すなわち化成処理を実施する。これは同時に行っても良いし、また、別個に実施するようにしてもよい。このような作業（図3の親水性状態の水酸基を除去する処理）を実施することによって、コート層3表面は、図5の曲線Aに示すように、親水性を示していた部分が再び疎水性を示すこととなる。なお、図5は、横軸に時間、縦軸に水の接触角をとったグラフであり、コート層3表面のある一点に関する水の接触角が時間の経過と共にいかに変化するかを示したものである。

【0055】

通常、親水化処理された酸化チタン光触媒は、これを暗所に保持しておく、その親水化された部分が次第に疎水性を示すものと自然に移行する性質をもっている（図5中曲線B参照）。この移行は、通常、一週間から一月程度で完了し、その後は再び全面が疎水性を示すこととなる。また、酸化チタン光触媒における疎水性能及び親水性能を利用する際には、親水性を保持しようとする努力が行われるのが一般的である。すなわち、上記一週間から一月程度かかる親水性から疎水性への移行を、さらに長期化するような努力が払われるのが従来の考え方であり、一般的であった。

【0056】

ところで、本実施形態においては、上記したように、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を混入することにより、紫外線照射時の親水化速度を向上させるとともに、エネルギー束の照射及び化成処理をもって、親水性を備えているコート層3表面を積極的に疎水性に戻そうとする処理を行うこととなる。したがって、親水性を保持しようとするのではなく、また、一週間から一月程度かかる疎水性への移行が完了するのを悠長に待つのではなく、この親水性から疎水性への移行を極めて短期間に試みようとするものである。

【0057】

本実施形態においては、この疎水性への復帰を速やかに完了することにより、上述した「版作製時の初期状態」に再び戻ることが可能となるものである。つまり、このときコート層3表面上は、印刷用インキが全面に付着可能な疎水性を示していることとなり、この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな親版を作製することが可能となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているものである。

【0058】

以下では、他の形態について説明する。この形態においては、まず版面、すなわちコート層3表面に付着しているインキ、湿し水等をふき取る。すなわち、コート層3表面のクリーニングを行う。その後、酸化チタン光触媒を含むコート層3を再度形成し、新生疎水性面を創生するようにする。このコート層3の再生は

、前記したゾル塗布法、有機チタネート法、蒸着法等を適宜用いればよい。実用的には塗布法を選択するのが好ましく、この場合具体的には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を用いればよい。なお、コート層3を再生する前に使用したコート層の除去を行ってもよい。また、この再生されたコート層3においては、その膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 以上となるのが望ましいが、 $20\mu\text{m}$ を越えるとひび割れが生じやすいため注意が必要である。

【0059】

このことにより、この形態においても、図5に基づき説明した形態と同様、図6に示すように、版の繰り返し利用又は再利用が可能となっていることは明らかである。すなわち、疎水性を示す表面となるコート層3が再び創生されているから、印刷用版材はその時点で「版作製時の初期状態」に戻っているといえ、この表面に紫外線照射を行えば、新たな親版を作製することが可能となる。

【0060】

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に係る、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。まず、その面積が葉書サイズ、厚さが 0.3mm のアルミニウム製の基材を用意し、これに堺化学工業製プライマーLAC PR-01を塗布、乾燥させた。乾燥後のプライマー層の厚みは $1.4\mu\text{m}$ であった。なお、このプライマー層とは、図1における中間層2に対応していることになる。その後、堺化学工業製の酸化チタン光触媒コーティング剤LAC TI-01にNiOゾルをNi²⁺換算で酸化チタンに対して0.2重量%添加した液を調整し、基板に塗布し 100°C で乾燥させて、厚み $1.0\mu\text{m}$ の酸化チタン光触媒を含むコート層3を成膜した。この印刷用版材について、協和界面化学のCA-W型接触角計を用いコート層3表面の水の接触角を測定した結果、それは 95° となり、画線部として十分な疎水性を示した。

【0061】

次に、上記印刷用版材をSAN PRINTING MACHINRS社製のSAN OFF-SET 220E DX型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキHYEC00 B紅MZと三菱重工業製の湿し水リソフェロー1%溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度2500枚/時に

て印刷を行った。この結果、版材表面（すなわちコート層 3 表面、以下同様）全体にインキが付着し、当該版と同寸で均一な濃度の紅色の画像を紙面上に印刷できた。

【 0 0 6 2 】

また、上記コート層 3 の塗布までを終えた印刷用版材において、すなわち版作製時の初期状態における印刷用版材において、そのコート層 3 表面に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射した後、直ちに前記 C A - W 型接触角計で水の接触角を測定したところ、それは 4° となり、非画線部として十分な親水性を示した。また、この版材を用いて、前記と同様に印刷をおこなったところ、版面にはインキが付着せず、紙面上には画像の印刷ができなかった。なお、N i O ソルを添加せずに作成した印刷用版材では紫外線照射により水の接触角が 10° 以下になるまでに 5 分を要した。

【 0 0 6 3 】

さらに、さきと同様、版作製時の初期状態における印刷用版材において、その版材表面のほぼ中央部を一辺が 2 cm の正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射した後、紫外線照射部分について直ちに C A - W 型接触角計で水の接触角を測定したところ、接触角は 5° となり、非画線部として十分な親水性を示した。この版材を用いて前記と同様に印刷をおこなったところ、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が 2 cm の正方形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

【 0 0 6 4 】

次に、印刷用版材の再生に係る実施例を次に示す二通りについて説明する。まず、版面上に付着したインキと湿し水を拭き取った印刷用版材を、微弱な紫外線に対しても暴露されないよう暗室に封じた。暗室は窒素ガス雰囲気下に保った。また、版材表面に対して 5 分間 180°C の加熱処理を施した。その結果、これらの処理を完了させた印刷用版材において、その版材表面の水の接触角を C A - W 型接触角計を用いて測定したところ、それは 93° となり、紫外線照射前の疎水性表面に戻った。

【0065】

次に、カード印刷機に版を取り付けた状態で、版面上に付着したインキと湿し水をふき取った後、ロールコーティングにより版面上に前記した酸化チタン光触媒コーティング剤 LAC TI-01 を塗布した後、120℃ の熱風で乾燥させて酸化チタン光触媒を含むコート層 3 を再生した。この再生した版を用いて、再生処理前の印刷と同様にして印刷を行ったところ、版材表面全体にインキが付着し、版と同寸で均一な濃度の紅色の画像が紙面上に印刷できた。

【0066】

なお、上記印刷は、図 11 に示すような印刷機 10 を用いて行った。すなわち、この印刷機 10 は、版胴 11 を中心として、その周囲にコーティング装置 12、ブラン胴 13、版クリーニング装置 14、書き込み装置 15、インキングローラ 16、及び乾燥装置 17 を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 11 に巻き付けられて設置されている。

【0067】

この印刷機 10 において、上記したように印刷を終了した版の再生工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 14 を版胴 11 に対して接した状態とし、版面上に付着したインキと湿し水をふき取る。その後、版クリーニング装置 14 を版胴 11 から離脱させ、コーティング装置 12 を版胴 11 に接した状態とする。このことによって、コート層 3 が版材上に再生されていく。この後、コーティング装置 12 を版胴 11 から離脱させて乾燥装置 17 を稼働させ、コート層 3 に含まれる溶媒等を乾燥させる。次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置 15 の発する紫外線によってその再生されたコート層 3 表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ 16、ブラン胴 13 を版胴 11 に対して接する状態とする。そして、紙 18 がブラン胴 13 に接するよう、かつ図 7 に示す矢印の方向に流していくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

【0068】

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン光触媒のもつ性質、すなわち疎水性から親水性への変換性質を利用することにより、その

再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応が成されており、その相応分の大幅な時間短縮、またコスト削減を図ることができる。さらに、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上をイオン、酸化物、またはチタンとの複合酸化物の状態で混入させることにより、紫外線照射下における親水化速度を向上させることができ、版への画像書き込み時間を短縮することができる。

【0069】

さらに、印刷用版材の再変換と、コート層3の再生を印刷機上で行うことが可能であるから、印刷作業の迅速化を実現することができる。なお、上記の例では、コート層3表面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

【0070】

なお、本実施形態においては、基材1とコート層3との間に中間層2を設けることとしていたが、本発明はこのことに限定されるものではない。すなわち、中間層2は必ずしも設ける必要はない。なお、このように言えるのは、仮に中間層2を設けないとしても、上までの説明から明らかなように、本発明の主要な本質が損なわれることにならないからである。

【0071】

また、版の再生に関して、上ではコート層3を新しく塗布し直す実施形態あるいは実施例について説明したが、このことについては次のことを補足しておく。すなわち、印刷終了後に新しくコート層3を塗布するのではなく、それまでに使用していたコート層3表層部分を削るような方法をとっても、上述したのと同様な作用効果が得られる、という点である。つまり、図2等を示すコート層3の表層部分一面を、印刷終了後に削ることとすれば、親水性部分は一挙に除去され、代わりにその裏に控えている新しいコート層3表面を表出させることができる。この新たなコート層3表面は疎水性を示すことになるから、結局、このよう

な方法によっても、版作製時の初期状態を現出させることが可能なことがわかる。本発明で言うところの「コート層の再生」とは、いま述べたような概念もその範囲内に収めるものである。

【0072】

(第2の実施形態)

以下本発明にかかる第2の実施形態について説明する。

図7には本実施形態に係る印刷用版材の断面図を示している。図7において、基材21、中間層22及びコート層23は、前述の第1の実施形態と同様のものであるので、詳細な説明は省略する。

【0073】

コート層23上には、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物からなる塗布層24が形成されている。この塗布層24表面は、図7に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すようになっている。ちなみに、接触角が 80° 以上となるようにすればより好ましい状態であるといえる。この状態においては、図7からも察することが可能なように、水が塗布層24表面に付着することが困難、すなわちいわゆる撥水性が極めて高い状態となっているから、逆に言えば印刷用インキが塗布層24表面上に付着することが容易な状態が現出されているといえる。

【0074】

以下では、上記構成となる印刷用版材に関する作用及び効果について説明する。まず、印刷用版材作製時の初期状態においては、前記コート層23表面を、図7に示すように、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すように調整しておく。ここでいう「版作製時の初期状態」及び「疎水性を示すように調整」ということは、以下のうな事情を指す。まず、「疎水性を示すように調整」とは、コート層23表面に紫外線照射により分解可能な化合物からなる塗布層24を形成し、かつそれを乾燥させることによって行われる。なお、この塗布には、スプレーコーティング、ブレードコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法を適宜採用すればよい。また、乾燥は、常温又は加熱の

いずれによる方法であっても良い。そして、これら「調整」によりコート層 23 表面が疎水性となったときを指して、「版作製時の初期状態」である旨規定するものである。

【0075】

上記化合物としては、前記表面に疎水性を付与する作用を有することはもちろん、それとともに紫外線照射によって「容易に」酸化分解反応されるものが好ましい。具体的には、

- ① トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン
- ② トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン等のクロロシラン
- ③ ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のラカンカップリング剤
- ④ ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン等のシラザン
- ⑤ パーフロロアルキルトリメトキシシラン等のフロロアルキルシラン
- ⑥ ジメチルハイドロジェンポリシロキサン タイプのシリコンオイル
- ⑦ ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸

等が挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物のみに限られるものでないことは言うまでもない。さらに、これらの化合物は必要に応じて溶剤で希釈して使用してももちろん良い。

【0076】

なお、上記でいう「版作製時の初期状態」ということを、より一般的に言えば

、実際上の印刷工程におけるその開始時とみなしてよい。つまり、ある与えられた任意の画像に関して、それをデジタル化したデータが既に用意されていて、これを版材上に書込みしようとするときの状態を指すものとみなせる。ただし、このデジタル化データが用意される段階が、後述するコート層 23 表面に関する親水化処理を施した後であってもよく、いま述べたことは厳密に解されるべきではない。つまり、「版作製時の初期状態」を、上記のように「実際上の印刷工程開始時」と定義するときには、それを広義に解釈するものとする。

【0077】

次に、上記状態となる塗布層 24 表面に対して、図 8 に示すような紫外線照射を実施する。この紫外線照射は、前記した画像に関するデジタルデータに準拠して、そのデータに対応するように行われる。なお、ここでいう紫外線とは、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光のことである。より具体的には、波長 400 nm 以下の光を含む紫外線である。

【0078】

この紫外線照射によって、同じく図 8 に示すように、塗布層 24 を構成する前記化合物が分解されることで、そのコート層 3 表面が現出すると共に当該表面が親水性を示すように変換される。これは酸化チタン光触媒の作用によるものである。なお、化合物の分解は、酸化チタン光「触媒」としての本来的な作用により進行するため、極めて速やかに完了することとなる。これらのことによって、コート層 3 表面における紫外線が照射された領域は、水の接触角が 10° 以下の状態となる。この状態は、先の塗布層 24 における疎水性表面の状態とちょうど逆の関係となるものである。すなわち、水は殆ど膜状にコート層 23 表面に広がることとなるが、印刷用インキはこの表面に付着することが不可能となる。

【0079】

なお、酸化チタン光触媒が紫外線照射によって親水化する機構に関しては、すでに第 1 の実施形態において説明しているのでその説明は省くが、本発明においては、酸化チタン光触媒を含むコート層に少量の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以を含有させることにより、酸化チタン光触媒の親水化促進を図っている。

【0080】

上記までの処理が終了したら、塗布層 24 あるいは親水化处理されたコート層 23 表面に印刷用インキを塗布する。すると、例えば図 9 に示すような印刷用版材が作製されることになる。この図において、ハッチングされた部分が上記親水化处理のなされなかった部分、すなわち疎水性部分又は塗布層 24 が残存する部分であり、したがって、印刷用インキが付着した画線部を示しており、一方の白地の部分、すなわち親水性部分又はコート層 23 表面部分は印刷用インキがはじかれて、その付着がなされなかった非画線部を示している。このように絵柄が浮かび上がることにより、この印刷用版材は、親版としての作用を有することになる。

【0081】

この後、通常の印刷工程を実行しこれを終了させる。そして、この印刷を終えた印刷用版材に対しては、再び上述したような化合物からなる塗布層 24 の形成を行う。したがって、印刷用版材は、この塗布を終えた段階で再び「版作製時の初期状態」に復帰していることになる。つまり、このときコート層 23 表面上には、印刷用インキの付着が全面に付着可能な塗布層 24 が形成され疎水性を示していることとなり、この表面に再び紫外線照射を行えば印刷用の新たな親版を作製することが可能となる。端的に言えば、本実施形態における印刷用版材は、その再利用が、言い換えれば繰り返し利用が可能なものとなっているものである。

【0082】

以上説明したことを、まとめて示しているのが図 10 に示すグラフである。これは、横軸に時間、縦軸に水の接触角をとったグラフであって、本実施形態における印刷用版材に関して、その表面の水の接触角（すなわち、疎水、親水状態）が時間と共にどのように遷移するかを示したものである。なお、この図は、酸化チタン光触媒単独では疎水性に係る性能が十分ではない（紫外線照射前の水の接触角が 50° 以上とならない）が、疎水性から親水性への変換が速やかに完了する能力を備えた酸化チタン光触媒を利用した場合について示したものである。

【0083】

これによれば、まず、当初のコート層 23 表面においては、上記に述べたように、水の接触角が $20\sim 30^\circ$ であって疎水性能が十分でない。したがって、このままでは画線部として用いるには不十分であり、印刷用版材としてこれを利用することができない。ただし、この酸化チタン光触媒は、図に示すように、紫外線を照射すると速やかに親水性表面へと変換する能力を備えている。通常にあつては、この変換は 10min 程度かかるのが一般的であるが、この例においては $1\sim 2\text{ min}$ でそれが完了していることがわかる。

【0084】

次に、コート層 23 表面に化合物を塗布する、すなわち塗布層 24 を形成することによって、版材の疎水性は、図 10 中曲線 A を経て点 B に示すように十分な状態となる。すなわち、インキの付着が可能となって印刷の使用に供することが可能な状態となる。また、これがつまり「版作製時の初期状態」（図 10 中点 B）である。なお、この「版作製時の初期状態」を現出するためには、上記したように実質的に化合物を塗布するのみでよいから、極めて短時間のうちにこれを完了できることは明らかである。

【0085】

この後、紫外線照射を行い、前記化合物を分解すると共に、コート層 23 表面の少なくとも一部を親水性部分として変換する。なおこの場合において、疎水性から親水性への変換速度が大きい上記のような酸化チタン光触媒を用いていること、また、化合物の分解が先に述べたように酸化チタン光「触媒」の本来的な作用により速やかに完了すること、さらには Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を混入することにより紫外線照射時の親水化速度が向上したこと、の 3 つの作用によって、この酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換は、図 10 中曲線 C に示すように、 1 min で完了することが可能となっている。

【0086】

上記処理が施された印刷用版材には印刷用インキが付着され、図 10 中直線 D に示すように、実際の印刷が行われることになる。以下、印刷が終了すると、印刷用版材には、化合物の塗布、紫外線照射等の処理が上記同様に施されて再利用

に供されることになる。

【 0 0 8 7 】

いま述べたように、本実施形態における印刷用版材は、再利用が可能となっているという利点もさることながら、そのサイクルを迅速化できる利点をも備えている。すなわち、上記によれば、疎水性を付与するにも、親水性を付与するにも、いずれにしても、それらを実現するための作業に時間がかからないこととなっている。したがって、印刷工程全体を極めて速やかに完了することが可能なものとなっている。

【 0 0 8 8 】

以下では、印刷用版材の作製及び印刷に係る、本願発明者らが確認したより具体的な実施例について説明する。まず、コート層 2 3 の形成までは第 1 の実施形態と同様に行い、そのコート層 2 3 表面に、東芝シリコン製のオクタデシルトリメトキシシラン（商品名 TSL8185）をエタノールにて 3 wt% 濃度に希釈して 5 分間ゆっくり攪拌し、さらにこの溶液に対して蟻酸を 5000ppm 添加し再度 5 分間ゆっくり攪拌して疎水化処理液としたものを、ロールコーティングにより塗布した。そしてこれを 100℃ で乾燥、塗布層を形成して、上記までに何度か説明した「版作製時の初期状態」を現出させた。

【 0 0 8 9 】

上記疎水化処理液（すなわち、オクタデシルトリメトキシシランと蟻酸のエタノール溶液）を塗布、乾燥した版材について、その版材表面のほぼ中央部を一边が 2 cm の正方形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 40mW/cm² の紫外線を「1 分間」照射した後、マスキング部分と紫外線照射部分について直ちに協和界面化学製の CA-W 型接触角計を用いて水の接触角を測定したところ、接触角はマスキング部分と紫外線照射部分についてそれぞれ「82°」、「0～2°」となり、マスキング部分は画線部として十分な疎水性、紫外線照射部分は非画線部として十分な親水性を示した。

【 0 0 9 0 】

この版材を SAN PRINTING MACHINRS 社製の SAN OFF-SET 220E DX 型カード印刷機に取り付け、東洋インキ製のインキ HYEC00 B 紅 M Z と三菱重工業製の湿し水リソ

フェロー 1 % 溶液を用いて、アイベスト紙に印刷速度 2500 枚 / 時にて印刷を行った。その結果、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が 2 cm の正方形の紅色画像を紙面上に印刷できた。

【0091】

また、これに続いて、印刷を終了した上記印刷用版材に対して、インキ、湿し水を十分にふき取った後、上述したと同様な方法により疎水化処理液を塗布しこれを乾燥させ、さらに版材表面中央部に直径が 2 cm の円形の黒いマスキングをして照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射したものを試作した。これはすなわち、印刷用版材の再利用を図る際に実施される処理となる。これによっても、紫外線照射部分における水の接触角は $0 \sim 2^\circ$ となり、非画線部として十分な親水性を示すと共に、実際の印刷においてもマスキングした版材部分に相当する直径が 2 cm の円形の紅色画像を紙面上に印刷することができた。

【0092】

次に、カード印刷機に版を取り付けた状態で、版面上に付着したインキと湿し水をふき取り、ロールコーティングにより前記疎水化処理液を塗布した後、 120°C の熱風で乾燥させて、版材表面を疎水化した。この疎水化処理した版のほぼ中央部を一辺が 2 cm の正三角形の黒い紙でマスキングし、マスキングしていない部分に照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 分間照射した。この版材を上述したのと同様にして印刷をおこなったところ、紫外線を照射した部分の版面にはインキが付着せず、マスキングした版材部分に相当する一辺が 2 cm の正三角形の紅色画像が紙面上に印刷できた。

【0093】

なお、上記印刷は、第 1 の実施の形態で説明した図 11 に示す印刷機 10 を用いて行った。すなわち、この印刷機 10 は、版胴 11 を中心として、その周囲にコーティング装置 12、ブラン胴 13、版クリーニング装置 14、書き込み装置 15、インキングローラ 16、及び乾燥装置 17 を備えたものとなっている。印刷用版材は、版胴 11 に巻き付けられて設置されている。

【0094】

この印刷機 10 において、上記したように印刷を終了した版を再利用に供する

実際の工程は、次のように行われる。まず、版クリーニング装置 14 を版胴 11 に対して接した状態とし、版材の最外表面、すなわち版面上に付着したインキと湿し水をふき取る。その後、版クリーニング装置 14 を版胴 11 から離脱させ、コーティング装置 12 を版胴 11 に接した状態とする。このことによって、前記疎水化処理液が版材上に塗布されていく。この後、コーティング装置 12 を版胴 11 から離脱させて乾燥装置 17 を稼働させ、疎水化処理液の乾燥を行う。次に、予め用意された画像のデジタルデータに基づき、書き込み装置 15 の発する紫外線によってその疎水化された版材表面に画像を書き込む。以上の工程が終了したら、インキングローラ 16、ブラン胴 13 を版胴 11 に対して接する状態とする。そして、紙 18 がブラン胴 13 に接するよう、かつ図 11 に示す矢印の方向に流れていくことによって、連続的な印刷が行われるようになっている。

【0095】

以上説明したように、本実施形態における印刷用版材は、酸化チタン光触媒のもつ性質、すなわち疎水性から親水性への変換性質を利用することにより、その再利用を可能とし、使用後に廃棄される版材の量を著しく減少させることができる。したがって、その分、版材に関わるコストを大幅に低減することができる。また、画像に係るデジタルデータから、版材への画像書き込みは、光（紫外線）によって直接実施することが可能であることから、印刷工程のデジタル化対応が成されており、その相応分の大幅な時間短縮、またコスト削減を図ることができる。

【0096】

また、上でも触れたように、化合物からなる塗布層 24 を形成して、印刷用版材を再利用を図る本実施形態の場合においては、印刷工程全体の迅速化が図れることになる。このことには、当該化合物の分解が、酸化チタン光「触媒」の本来的な作用により促進されて速やかに完了する事実が大きく寄与する。さらに、そもそも疎水性から親水性への変換速度が大きい酸化チタン光触媒を利用し、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上をイオン、酸化物、またはチタンとの複合酸化物の状態に含ませれば、なお一層の迅速化に大きく貢献することとなる。

【0 0 9 7】

さらに、印刷用版材の再利用を図る処理は、これを印刷機上で行うことが可能となっているから、印刷作業の迅速化を実現することができる。なお、上記の例では、塗布層 2 4 面に対する画像書き込みも印刷機上で行われていたから、より迅速な作業を実施することができる。

【0 0 9 8】

なお、本実施形態においては、基材 2 1 とコート層 2 3 との間に中間層 2 2 を設けることとしていたが、本発明はこのことに限定されるものではない。すなわち、中間層 2 3 は必ずしも設ける必要はない。なお、このように言えるのは、仮に中間層 2 3 を設けないとしても、上までの説明から明らかなように、本発明の主要な本質が損なわれることにならないからである。

【0 0 9 9】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項 1 記載の印刷用版材は、基材の表面に酸化チタン光触媒を含むコート層を、直接又は中間層を介して形成することにより、その表面において、酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光（以下、紫外線と略す）を照射することにより、疎水性から親水性への変換を行うことが可能となっている。したがって、これは、疎水性部分を画線部、親水性部分を非画線部として利用することにより、印刷用版材としての機能を発揮することが可能となるものである。そして、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上をイオン、酸化物、またはチタンとの複合酸化物の状態で混入させることにより、紫外線照射下における親水化速度を向上させることができ、版への画像書き込み時間を短縮することもできる。なお、このとき基材とコート層との間に、中間層を設けることにより両者の付着強度を十分とすることができる。

【0 1 0 0】

また、請求項 2 記載の印刷用版材は、前記コート層表面が、版作製時の初期状態において、水の接触角が少なくとも 50° 以上の疎水性を示すことから、当該初期状態では、版全面が画線部となり得る状態となっていると言える。逆に言えば

、このコート層表面に対して画像を倣うような紫外線照射を行えば、当該画像を浮かび上がらせることが可能となり、これを親版として利用することができる。また、前記コート層表面は、当該表面に酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーをもつ波長の光を照射することにより、その部分を非画線部として利用することが可能となる。なお、この紫外線照射は、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われるようにすることが可能である。したがって、本発明による印刷用版材は印刷工程のデジタル化に対応したものであるといえ、それ故、印刷時間の大幅な短縮、そしてコスト削減を図ることができる。

【0101】

また、請求項3記載の印刷用版材によっても印刷工程のデジタル化に対応することが可能なものとなっており、上記と同様印刷時間の大幅な短縮及びコスト削減を図ることができる。

【0102】

また、請求項4記載の印刷用版材は、少なくとも一部が親水性を示す前記コート層表面にエネルギー束を照射することにより、当該表面を疎水性に変換することから、印刷用版材の再利用が可能なものとなっている。したがって、従来の印刷用版材のように、印刷終了と共に廃棄処分とする必要がなく、その相応分コスト削減を図ることができる。

【0103】

また、請求項5記載の印刷用版材は、前記エネルギー束の照射に代えて化成処理を施すことによって、印刷用版材の再利用を図るものである。これによれば、請求項4と同様な効果が得られることが明らかである。

【0104】

また、請求項6記載の印刷用版材は、前記エネルギー束の照射及び化成処理を複合して施すことにより、印刷用版材の再利用を図るものである。これによっても、請求項4に係る効果と同様な効果を享受することができる。また、本発明においては、上記のように複数の手段を使用することから、親水性から疎水性への変換を速やかに完了することができる。

【0105】

また、請求項7記載の印刷用版材は、印刷用版材の再生を、前記コート層を再生することによって直接的に達成しようとするものである。このように手段は異なるが、効果としては請求項4に記載の効果と同様なものが得られることは明らかである。

【0106】

請求項8に記載の印刷用版材は、前記酸化チタン光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波長の光を照射することで分解可能な化合物及び酸化チタン光触媒の作用により、疎水性を示す部分と、親水性を示す部分とのそれぞれに領域を分けることが可能である。そしてコート層中に、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の1種または2種以上を含むことによって親水化現象が促進され、より速やかに版作成が可能である。

【0107】

請求項9、10によれば、請求項8において、請求項2、3と同様の効果を得ることができる。

【0108】

また、請求項13、15記載の印刷用版材の再生方法は、請求項8から導かれる作用効果と同様な性質となる作用効果が得られることが明らかである。

【0109】

また、請求項14、16記載の印刷用版材の再生方法は、前記コート層表面の疎水性への再変換、再生を印刷機上で行うことから、その作業時に一般に伴うと考えられる印刷作業の中断を挟むことがない。したがって、連続的な印刷作業を実施することができ、印刷作業の迅速化が図れることになる。なお、本発明においては、版の再利用に係るメリットも同時に享受できることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1の実施形態に係る印刷用版材の構成を示す断面図である。また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

【図2】 コート層表面が親水性を示している状態を示す印刷用版材の断面図である。

【図 3】 酸化チタン光触媒における疎水性から親水性への変換を説明する説明図である。

【図 4】 コート層表面に描かれた画像（画線部）とその白地（非画線部）の一例を示す斜視図である。

【図 5】 コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

【図 6】 図 5 とは別形態となる、コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

【図 7】 第 2 の実施形態に係る印刷用版材の構成を示す断面図である。また、この図は、コート層表面が疎水性を示している状態をも同時に示している。

【図 8】 コート層表面が親水性を示している状態を示す印刷用版材の断面図である。

【図 9】 コート層表面に描かれた画像（画線部）とその白地（非画線部）の一例を示す斜視図である。

【図 1 0】 コート層表面の疎水性から親水性への変換の様子を時間に沿って示したグラフである。

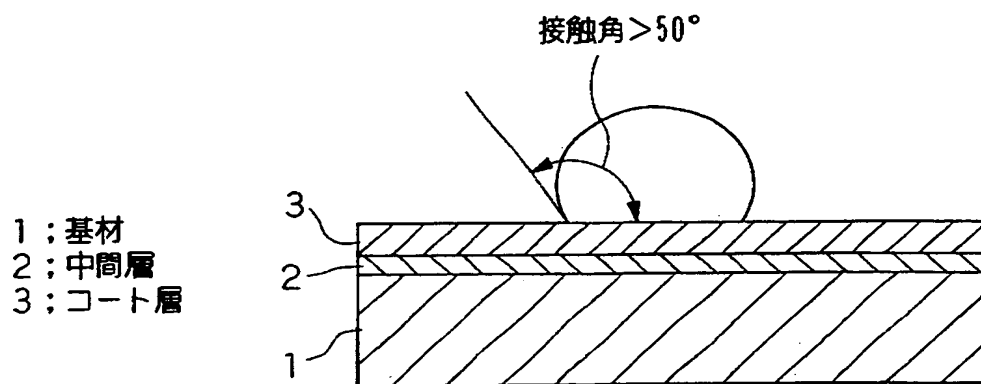
【図 1 1】 印刷機の構成の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

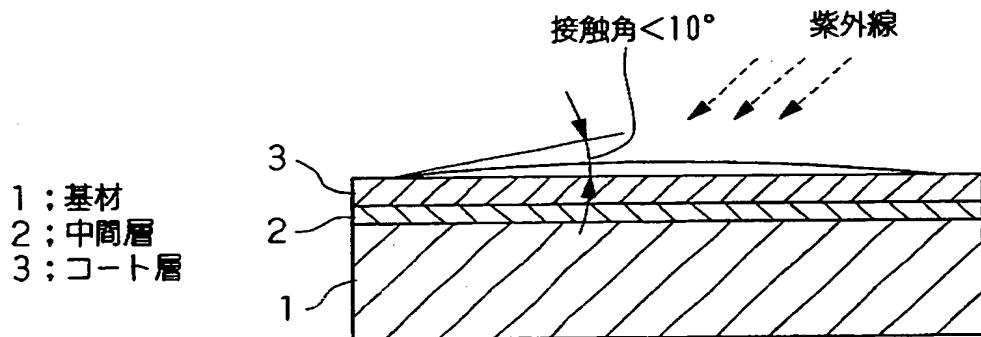
- 1、 2 1 基材
- 2、 2 2 中間層
- 3、 2 3 コート層
- 2 4 塗布層
- 1 0 印刷機

【書類名】 図面

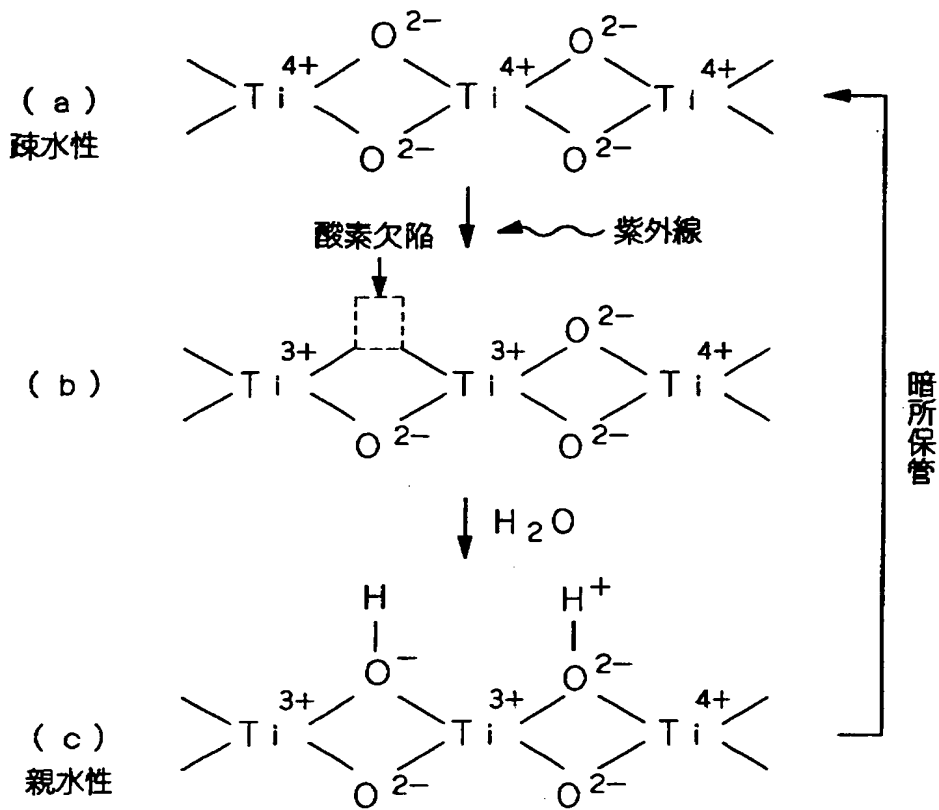
【図 1】



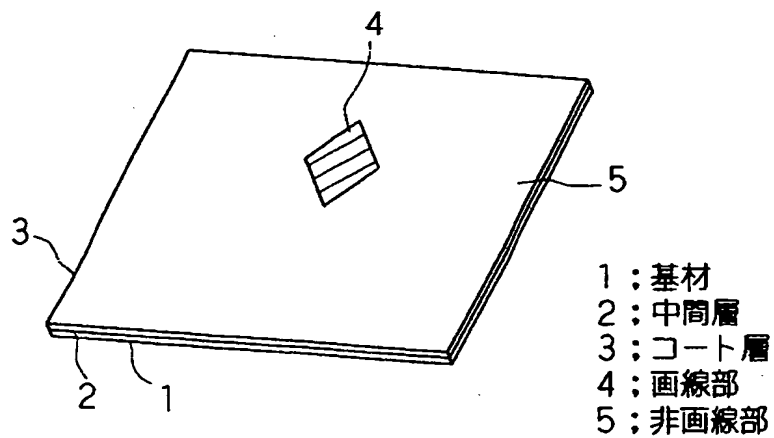
【図 2】



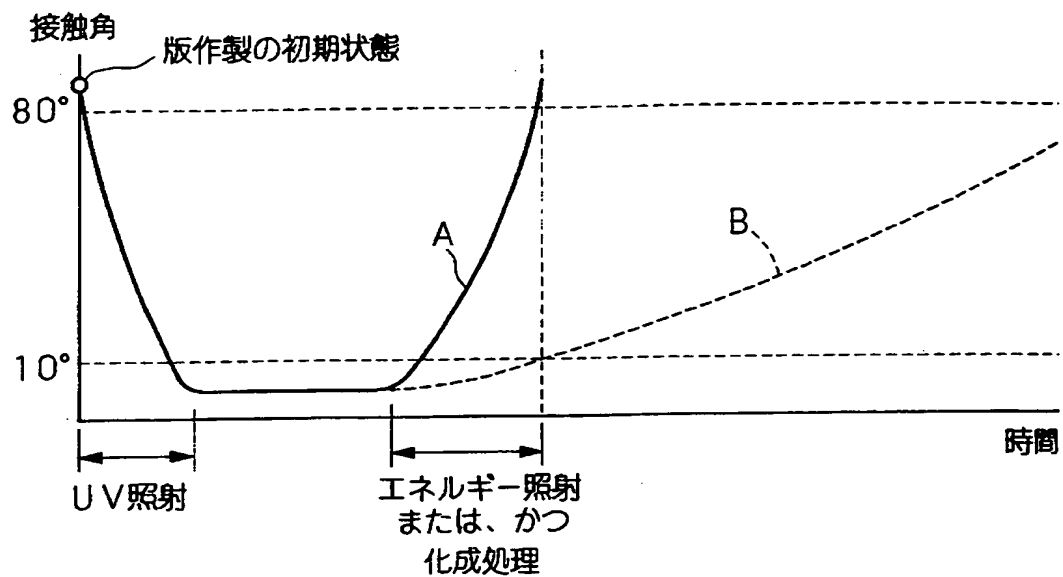
【図 3】



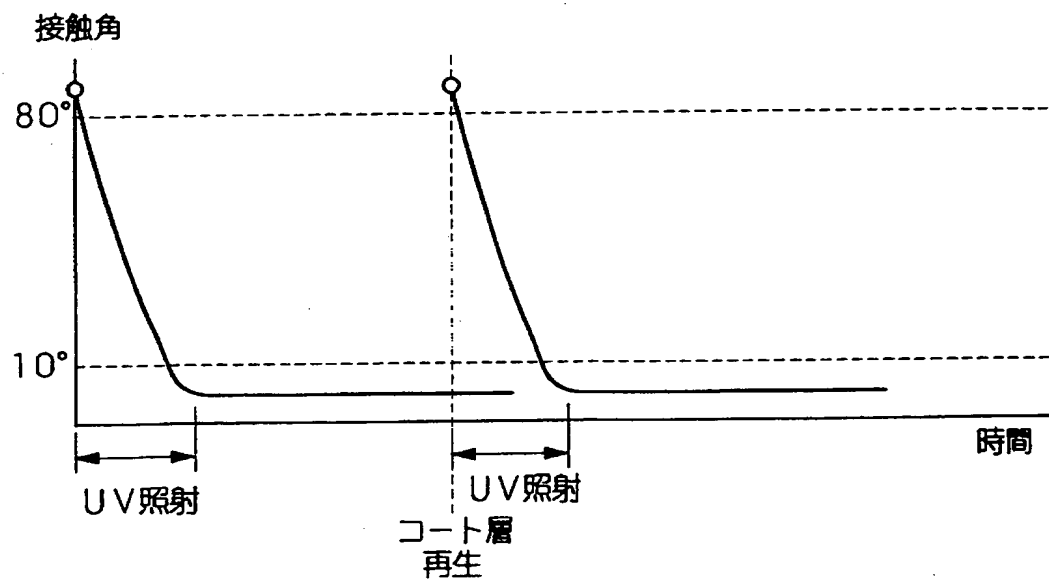
【図 4】



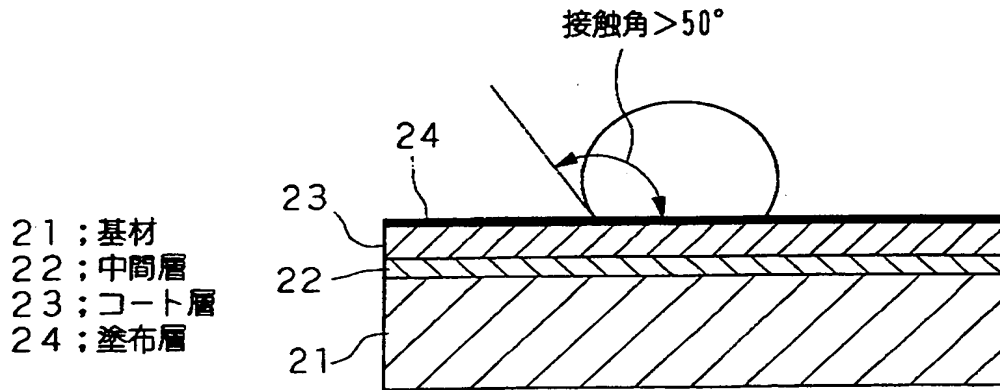
【図 5】



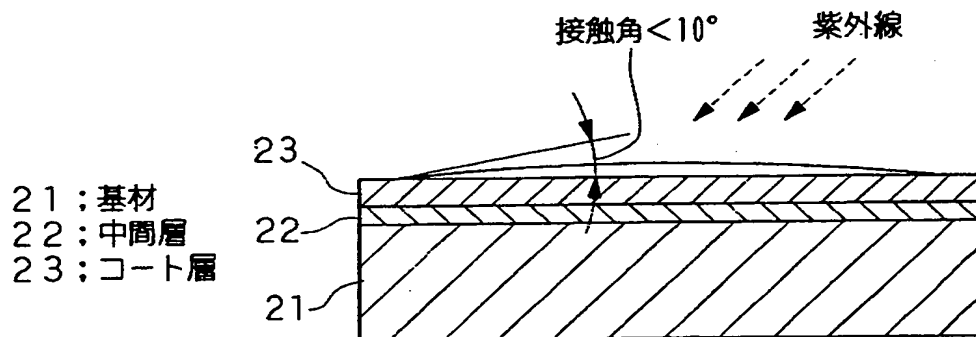
【図 6】



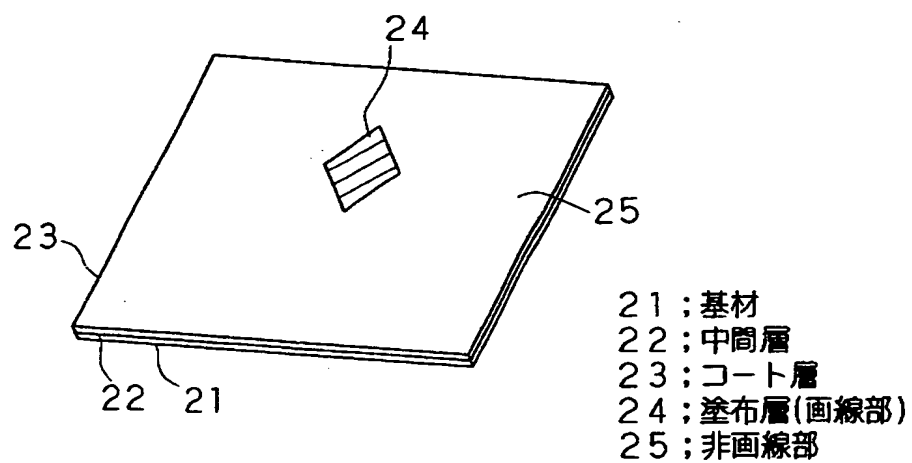
【図 7】



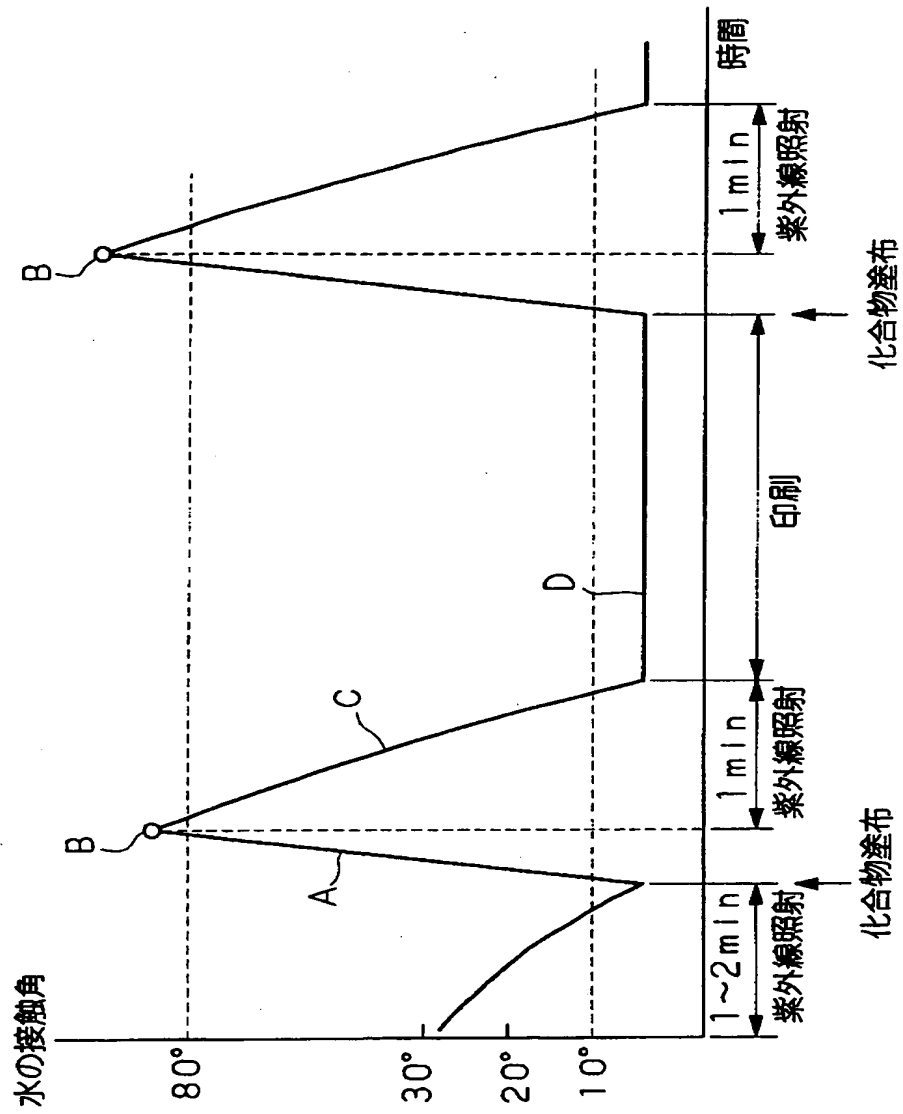
【図 8】



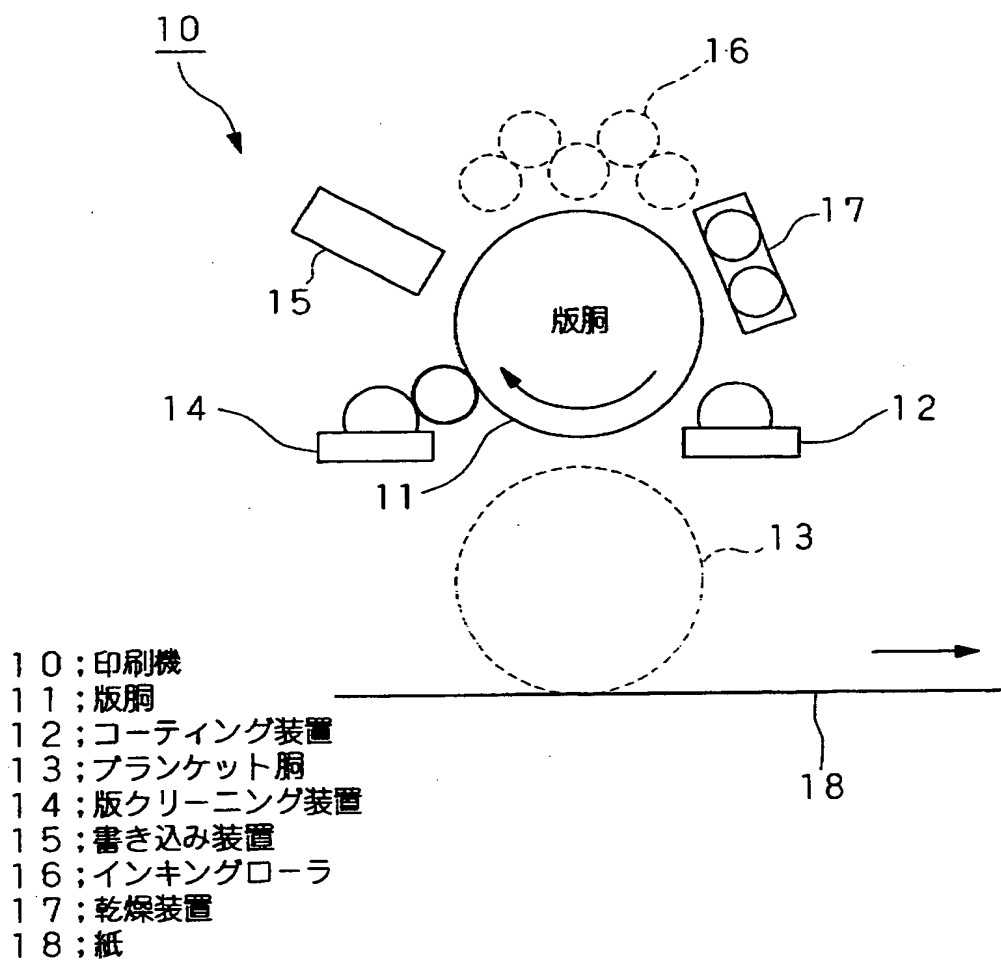
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印刷工程のデジタル化に対応しつつ再利用が可能なような印刷用版材及びその再生方法を提供する。

【解決手段】 印刷用版材として、基材上に酸化チタン光触媒ならびに Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} および Cu^{2+} の 1 種または 2 種以上を含むコート層を形成したものを利用する。版作製時の初期状態においては、版材表面が疎水性を示す状態に調整しておく。この調整とは、当該表面にオクタデシルトリメトシラン等の化合物を塗布することにより行われる。この表面に、紫外線を照射し、表面の一部を親水性を示す表面に変換する。この変換は、印刷しようとする画像に準拠したデジタルデータに基づいて行われる。これにより、疎水性の部分画面線部、親水性の部分画面線部として利用する。印刷が終了したら、前記化合物を再び塗布し、コート層表面が再び疎水性を示す版作製時の初期状態となるよう変換する。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名 三菱重工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)